

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002121415  
PUBLICATION DATE : 23-04-02

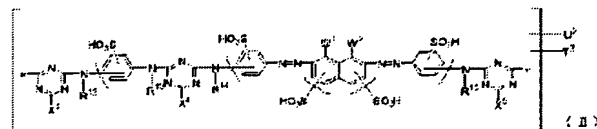
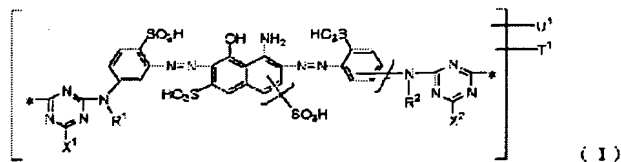
APPLICATION DATE : 12-10-00  
APPLICATION NUMBER : 2000311777

APPLICANT : SUMITOMO CHEM CO LTD;

INVENTOR : TOISHI KOJI;

INT.CL. : C09B 67/22 C09B 62/513 D06P 1/382  
D06P 1/384

TITLE : REACTIVE DYE MIXTURE AND  
APPLICATION THEREOF TO FIBER  
MATERIAL



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a navy-blue reactive dye useful for dyeing cellulose fiber or the like.

SOLUTION: This dye mixture contains a bisazo dye compound of formula (I) and an azo dye compound of formula (II) [R1, R2, R12, R13, R14 and R15 are each hydrogen; U1 and U2 are each a specific vinyl sulfone-based group reactive with a fiber; X1 to X5 are each chloro or the like; T1 and T2 are each a specific group unreactive with the fiber; one of W1 and W2 is amino and the other is hydroxy; one of two (\*) marks in [ ] is a bond to -U1 or -U2 and the other is the bond to -T1 or -T2].

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-121415

(P2002-121415A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

C 0 9 B 67/22

C 0 9 B 67/22

A 4 H 0 5 6

62/513

62/513

4 H 0 5 7

D 0 6 P 1/382

D 0 6 P 1/382

1/384

1/384

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号

特願2000-311777(P2000-311777)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(22) 出願日

平成12年10月12日 (2000. 10. 12)

(72) 発明者 秦 淳也

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(73) 発明者 阿縣 克実

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

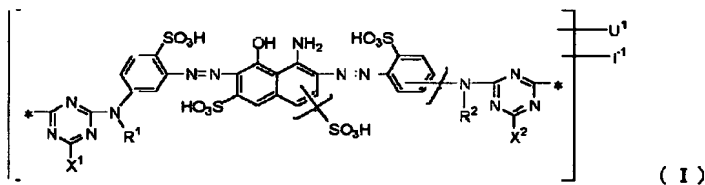
(54) 【発明の名称】 反応染料混合物およびその繊維材料への適用

(57) 【要約】

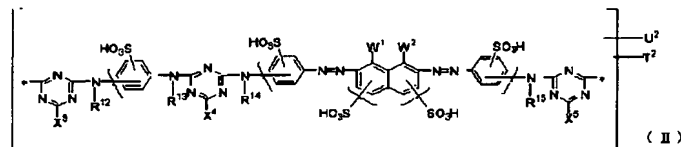
【課題】 セルロース繊維等の染色に有用な紺色の反応染料の提供。

【解決手段】 ビスアゾ染料化合物 (I) とアゾ染料化合物 (II) とを含む染料混合物。

【化1】



【化2】



[R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>は水素、U<sup>1</sup>、U<sup>2</sup>は特定のビニルスルホン系繊維反応基、X<sup>1</sup>～X<sup>5</sup>はクロロ等、T<sup>1</sup>、T<sup>2</sup>は特定の非繊維反応性基、W<sup>1</sup>、W<sup>2</sup>は一

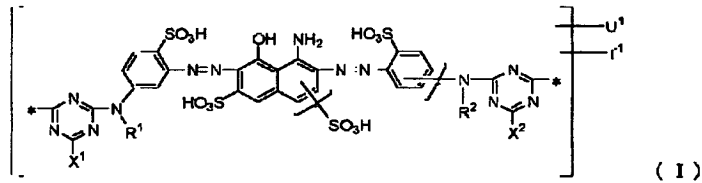
方がアミノ、他方がヒドロキシ、[ ]内に示した2つの\*印は一方は-U<sup>1</sup>、-U<sup>2</sup>との結合であり、他方は-T<sup>1</sup>、-T<sup>2</sup>との結合を表す。]

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】遊離酸の形が下記式（I）で示されるビスアゾ染料化合物と、遊離酸の形が下記式（II）で示され

るアゾ染料化合物とを含有して成る反応染料混合物。

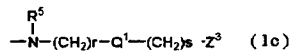
## 【化1】



〔式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同一又は相異なり、水素又は置換されていてもよいアルキルを表し、U<sup>1</sup>は下記式

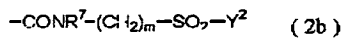
(1a)、(1b)又は(1c)

## 【化2】



〔式中、R<sup>3</sup>は水素又は置換されていてもよいアルキルを表し、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、同一又は相異なり、水素、置換されていてもよいアルキル又は置換されていてもよいフェニルを表し、A<sup>1</sup>は置換されていてもよいフェニレン又は置換されていてもよいナフチレンを表し、A<sup>2</sup>は置換されていてもよいアルキレンを表し、Q<sup>1</sup>は—O—、—S—又は—NR<sup>6</sup>—を表し、R<sup>6</sup>は水素、置換されていてもよいアルキル又は置換されていてもよいフェニルであり、r及びsは、同一又は相異なり、2、3又は4を表し、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>及びZ<sup>3</sup>は同一又は相異なり、下記式(2a)又は(2b)で示されるビニルスルホン系反応基を表す。

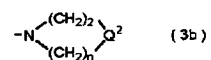
## 【化3】



〔式中、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は、同一又は相異なり、—CH=C H<sub>2</sub>又は—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Lを表し、Lはアルカリの作用で脱離する基であり、R<sup>7</sup>は水素又は置換されていてもよい

アルキルを表し、mは1～6の整数である。〕>で示される繊維反応性基を表す。X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、同一又は相異なり、フルオロ、クロロ、又は置換されていてもよいピリジニオであり、T<sup>1</sup>は下記式(3a)、(3b)又は(3c)

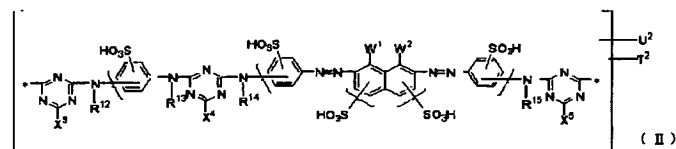
## 【化4】



〔式中、R<sup>8</sup>は水素又は置換されていてもよいアルキルを表し、R<sup>9</sup>は置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいシアノ、或いは、炭素数1～4のアルキル、炭素数1～4のアルコキシ、カルボキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、シアノ、カルバモイル、カルボン酸エステル、アミノ、アシルアミノ及びアルキル（炭素数1～4）アミノの群から選ばれる1又は2個の置換基により置換されていてもよいフェニルを表し、R<sup>10</sup>は水素、置換されていてもよいアルキル又は置換されていてもよいフェニルを表し、Q<sup>2</sup>は—CH<sub>2</sub>—、—O—、—S—、—SO<sub>2</sub>—又は—NR<sup>11</sup>—を表し、R<sup>11</sup>は水素又は置換されていてもよいアルキルを表し、nは1、2又は3である。〕で示される非繊維反応性基を表す。但し、

〔 〕内に示した2つの\*印は、一方は—U<sup>1</sup>との結合であり、他方は—T<sup>1</sup>との結合を表す。〕

## 【化5】



〔式中、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>およびR<sup>15</sup>は、同一又は相異なり、水素又は置換されていてもよいアルキルを表し、U<sup>2</sup>は、前記式(1a)、(1b)又は(1c)で示される繊維反応性基を表すが、U<sup>1</sup>およびU<sup>2</sup>は、互いに同一でもよく、相異なってもよい。X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>およびX<sup>5</sup>は、同一又は相異なり、フルオロ、クロロ、又は置換されていてもよいピリジニオであり、T<sup>2</sup>は、前記式

(3a)、(3b)又は(3c)で示される非繊維反応性基を表すが、T<sup>1</sup>およびT<sup>2</sup>は、互いに同一でもよく、相異なってもよい。W<sup>1</sup>およびW<sup>2</sup>はいずれか一方がアミノであり、他方がヒドロキシである。但し、〔 〕内に示した2つの\*印は、一方は—U<sup>2</sup>との結合であり、他方は—T<sup>2</sup>との結合を表す。〕

【請求項2】式(II)で示される染料化合物の割合が、

式(I)で示されるビスアゾ染料化合物の100重量部に対して、1〜50重量部である請求項1に記載の混合物。

【請求項3】 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ および $R^{15}$ が、水素である請求項1又は2に記載の混合物。

【請求項4】 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ および $X^5$ が、同一又は相異なり、フルオロ又はクロロである請求項1〜3のいずれかに記載の混合物。

【請求項5】 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ および $X^5$ が、置換されていてもよいピリジニオである請求項1〜3のいずれかに記載の混合物。

【請求項6】式(I)における $U^1$ と式(II)における $U^2$ が、式(1a)又は(1b)で示される繊維反応性基である請求項1〜5のいずれかに記載の混合物。

【請求項7】式(I)における $U^1$ と式(II)における $U^2$ が、互いに同一である請求項1〜6のいずれかに記載の混合物。

【請求項8】 $Z^1$ および $Z^2$ が、式(2a)で示される基である請求項6に記載の混合物。

【請求項9】 $T^1$ および $T^2$ が、式(3a)で示される非繊維反応性基である請求項1〜8のいずれかに記載の混合物。

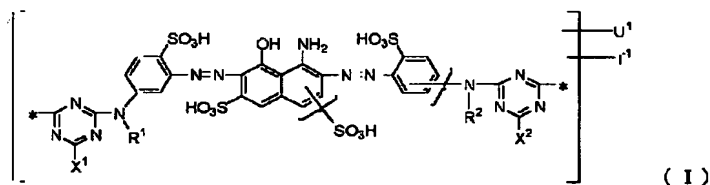
【請求項10】式(I)における $T^1$ と式(II)における $T^2$ が、互いに同一である請求項1〜9のいずれかに記載の混合物。

【請求項11】請求項1〜10のいずれかに記載の混合物を用いることを特徴とする繊維材料の染色又は捺染方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セルロース系繊維

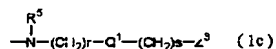


(I)

【0006】〔式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、同一又は相異なり、水素又は置換されていてもよいアルキルを表し、 $U^1$ は下式(1a)、(1b)又は(1c)〕

【0007】

【化7】



【0008】〈ここで、 $R^3$ は水素又は置換されていてもよいアルキルを表し、 $R^4$ 及び $R^5$ は同一又は相異なり、水素、置換されていてもよいアルキル又は置換されていてもよいフェニルを表し、 $A^1$ は置換されていてもよいフェニレン又は置換されていてもよいナフチレンを表し、 $A^2$ は置換されていてもよいアルキレンを表し、 $Q^1$ は $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^6-$ を表し、 $R^6$ は水素、置換されていてもよいアルキル又は置換されていてもよいフェニルであり、 $r$ 及び $s$ は、同一又は相異なり、2、3又は4を表し、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 及び $Z^3$ は同一又は相異なり、下式(2a)又は(2b)で示されるビニルスルホン系反応基を表す。

材料等の染色又は捺染に有用な紺色の反応染料混合物、及び、その繊維材料への適用に関するものである。

【0002】

【従来の技術】セルロース系繊維材料等の染色及び捺染に使用される紺色の反応染料は、例えば、特開昭57-78458号や特開昭57-198757号公報等により公知である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題及び課題を解決するための手段】本発明者らは、繊維材料等の染色等において、低塩濃度での染色性、染色再現性、均染性、染色性能（ビルドアップ性、有効染着率及びウォッシュオフ性等）及び染料の溶解度が良好であり、且つ、諸堅牢度（耐塩素性、耐光性、耐汗性、耐汗日光性、耐酸加水分解性、耐アルカリ性、耐洗濯性及び耐過酸化洗濯性等）に優れた紺色の染色物を与えるような反応染料を開発すべく鋭意研究した結果、2つのトリアジン環を有し、該環のいずれか一方に2価の結合基を介して1つのビニルスルホン系繊維反応基を有するビスアゾ染料化合物と、3つのトリアジン環を有し、一端のトリアジン環にビニルスルホン系繊維反応基を有し、且つ、他端のトリアジン環に非繊維反応性基を有するアゾ染料化合物とを含有して成る特定の混合物が上記目的を達成することを見出して、本発明を完成した。

【0004】即ち、本発明は、遊離酸の形が下式(I)で示されるビスアゾ染料化合物と、遊離酸の形が下式(II)で示されるアゾ染料化合物とを含有して成る反応染料混合物、及び、該反応染料混合物を用いて繊維材料を染色又は捺染する方法を提供するものである。

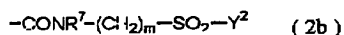
【0005】

【化6】

り、水素、置換されていてもよいアルキル又は置換されていてもよいフェニルを表し、 $A^1$ は置換されていてもよいフェニレン又は置換されていてもよいナフチレンを表し、 $A^2$ は置換されていてもよいアルキレンを表し、 $Q^1$ は $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^6-$ を表し、 $R^6$ は水素、置換されていてもよいアルキル又は置換されていてもよいフェニルであり、 $r$ 及び $s$ は、同一又は相異なり、2、3又は4を表し、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 及び $Z^3$ は同一又は相異なり、下式(2a)又は(2b)で示されるビニルスルホン系反応基を表す。

【0009】

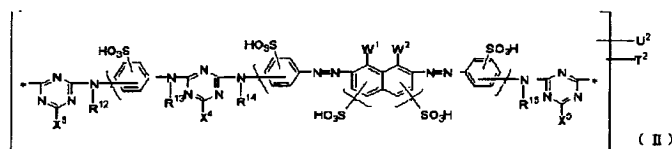
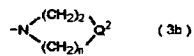
【化8】



【0010】〔式中、 $\text{Y}^1$ 及び $\text{Y}^2$ は、同一又は相異なり、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{L}$ を表し、 $\text{L}$ はアルカリの作用で脱離する基であり、 $\text{R}^7$ は水素又は置換されていてもよいアルキルを表し、 $m$ は1～6の整数である。〕>で示される繊維反応性基を表す。 $\text{X}^1$ 及び $\text{X}^2$ は、同一又は相異なり、フルオロ、クロロ、又は置換されていてもよいピリジニオであり、 $\text{T}^1$ は下記式(3a)、(3b)又は(3c)

【0011】

【化9】



【0014】〔式中、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ および $\text{R}^{15}$ は、同一又は相異なり、水素又は置換されていてもよいアルキルを表し、 $\text{U}^2$ は、前記式(1a)、(1b)又は(1c)で示される繊維反応性基を表すが、 $\text{U}^1$ および $\text{U}^2$ は、互いに同一でもよく、相異なってもよい。 $\text{X}^3$ 、 $\text{X}^4$ および $\text{X}^5$ は、同一又は相異なり、フルオロ、クロロ、又は置換されていてもよいピリジニオであり、 $\text{T}^2$ は、前記式(3a)、(3b)又は(3c)で示される非繊維反応性基を表すが、 $\text{T}^1$ および $\text{T}^2$ は、互いに同一でもよく、相異なってもよい。 $\text{W}^1$ および $\text{W}^2$ は、いずれか一方がアミノであり、他方がヒドロキシである。但し、〔 〕内に示した2つの\*印は、一方は $-\text{U}^2$ との結合であり、他方は $-\text{T}^2$ との結合を表す。〕以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、式(I)で示されるビスアゾ染料化合物と式(II)で示されるアゾ染料化合物とを含有して成る反応染料混合物であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ および $\text{R}^{15}$ は、同一又は相異なり、水素又は置換されていてもよいアルキルを表すが、当該アルキルは好ましくは炭素数1～4のものであり、該アルキルの置換基としては、例えば、ヒドロキシ、シアノ、炭素数1～4のアルコキシ、炭素数1～4のヒドロキシアルコキシ、ハロゲノ、カルバモイル、カルボキシ、アルコキシ(炭素数1～4)カルボニル、アルキル(炭素数1～4)カルボニルオキシ、スルホ及びスルファモイル

【0012】〔式中、 $\text{R}^8$ は水素又は置換されていてもよいアルキルを表し、 $\text{R}^9$ は置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいシアノ、或いは、炭素数1～4のアルキル、炭素数1～4のアルコキシ、カルボキシ、ハロゲノ、ヒドロキシ、シアノ、カルバモイル、カルボン酸エステル、アミノ、アシルアミノ及びアルキル(炭素数1～4)アミノの群から選ばれる1又は2個の置換基により置換されていてもよいフェニルを表し、 $\text{R}^{10}$ は水素、置換されていてもよいアルキル又は置換されていてもよいフェニルを表し、 $\text{Q}^2$ は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{NR}^{11}-$ を表し、 $\text{R}^{11}$ は水素又は置換されていてもよいアルキルを表し、 $n$ は1、2又は3である。〕で示される非繊維反応性基を表す。但し、〔 〕内に示した2つの\*印は、一方は $-\text{U}^1$ との結合であり、他方は $-\text{T}^1$ との結合を表す。〕

【0013】

【化10】

等を挙げることができる。上記アルキル、該アルキルの置換基としての炭素数1～4のアルコキシ、同じくアルコキシ(炭素数1～4)カルボニル及びアルキル(炭素数1～4)カルボニルオキシは、直鎖状でもよく、又、分岐状でもよい。

【0016】 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ および $\text{R}^{15}$ で表される置換されていてもよいアルキルの具体例としては、例えば、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、 $sec$ -ブチル、 $tert$ -ブチル、2-ヒドロキシエチル、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル、3-メトキシプロピル、3-エトキシプロピル、2-ヒドロキシブチル、3-ヒドロキシブチル、1-ヒドロキシメチル-1-メチルエチル、1,1-ジ(ヒドロキシメチル)エチル、1,1-ジ(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル、4-ヒドロキシブチル、2,3-ジヒドロキシプロピル、3,4-ジヒドロキシブチル、シアノメチル、2-シアノエチル、3-シアノプロピル、メトキシメチル、エトキシメチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、3-メトキシプロピル、3-エトキシプロピル、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル、クロロメチル、ブromoメチル、2-クロロエチル、2-ブromoエチル、3-クロロプロピル、3-ブromoプロピル、4-クロロブチル、4-ブromoブチル、カルボキシメチル、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル、

1,2-ジカルボキシエチル、カルバモイルメチル、2-カルバモイルエチル、3-カルバモイルプロピル、4-カルバモイルブチル、メトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルメチル、2-メトキシカルボニルエチル、2-エトキシカルボニルエチル、3-メトキシカルボニルプロピル、3-エトキシカルボニルプロピル、4-メトキシカルボニルブチル、4-エトキシカルボニルブチル、メチルカルボニルオキシメチル、エチルカルボニルオキシメチル、2-メチルカルボニルオキシエチル、2-エチルカルボニルオキシエチル、3-メチルカルボニルオキシプロピル、3-エチルカルボニルオキシプロピル、4-メチルカルボニルオキシブチル、4-エチルカルボニルオキシブチル、スルホメチル、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、スルファモイルメチル、2-スルファモイルエチル、3-スルファモイルプロピル及び4-スルファモイルブチル等を挙げることができる。

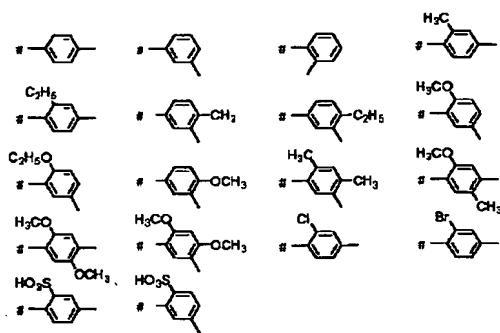
【0017】 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ および $R^{15}$ としては、水素、メチル又はエチルが好ましく、水素がより好ましい。

【0018】本発明で用いられる染料化合物において、式(I)および(II)における $U^1$ および $U^2$ は、互いに同一又は相異なり、式(1a)、(1b)又は(1c)で示される繊維反応性基を表す。 $R^3$ は水素又は置換されていてもよいアルキルを表し、 $R^4$ 及び $R^5$ は水素、置換されていてもよいアルキル又は置換されていてもよいフェニルを表すが、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ で示されるアルキルとしては、前記 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ および $R^{15}$ で例示したものと同様のものが挙げられる。又、 $R^4$ 及び $R^5$ で示されるフェニルの置換基としては、例えば、炭素数1~4のアルキル、炭素数1~4のアルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、スルホ及びシアノ等があげられる。 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ としては、水素、メチル又はエチルが好ましい。

【0019】式(I)及び(II)における $U^1$ および $U^2$ が、式(1a)で示される基である場合、 $A^1$ は置換されていてもよいフェニレン又は置換されていてもよいナフチレンを表すが、この置換されていてもよいフェニレンとしては、例えば、炭素数1~4のアルキル、炭素数1~4のアルコキシ、スルホ及びハロゲノの群から選ばれる1又は2個の置換基により置換されていてもよいフェニレン等を挙げることができる。好ましい置換されていてもよいフェニレンとしては、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、クロロ、ブロモ及びスルホの群から選ばれる1又は2個の置換基により置換されていてもよいフェニレンが挙げられる。かかるフェニレンの具体例としては、例えば、

【0020】

【化11】

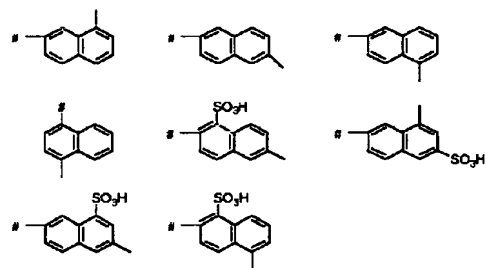


【0021】〔式中、#印は、 $-NR^3-$  ( $R^3$ は前記の意味を有する。)に接続する結合を意味する。〕等を挙げることができる。 $A^1$ で表される好ましい置換されていてもよいフェニレンは、メチル及びメトキシから選ばれる1又は2個の基で置換されていてもよいフェニレンである。

【0022】式(1a)における $A^1$ で表される置換されていてもよいナフチレンとしては、例えば、炭素数1~4のアルキル、炭素数1~4のアルコキシ、スルホ及びハロゲノの群から選ばれる1又は2個の置換基により置換されていてもよいナフチレン等を挙げることができる。 $A^1$ で表される置換されていてもよいナフチレンとしては、好ましくは、1又は2個のスルホにより置換されていてもよいナフチレンである。かかるナフチレンの具体例としては、例えば、

【0023】

【化12】



【0024】〔この式中、#印は、 $-NR^3-$  ( $R^3$ は前記の意味を有する。)に接続する結合を意味する。〕等を挙げることができる。

【0025】 $A^1$ は、好ましくは、メチル及びメトキシから選ばれる1又は2個の基で置換されていてもよいフェニレンであり、無置換のフェニレンが特に好ましい。

【0026】式(1b)における $A^2$ は置換されていてもよいアルキレンを表すが、かかるアルキレンとしては、炭素数1~4のアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、スルホ、シアノ、炭素数1~4のアルコキシ、炭素数1~4のアルコキシカルボニル、炭素数1~4のアルキルカルボニルオキシ及びカルバモイルの群から選ばれる置換基により置換されていてもよい炭素数2~4のアルキレン等が挙げられる。 $A^2$ で表される置換されていてもよいアルキレンとしては、好ましくは、無置換の炭素数

2～4のアルキレンが挙げられ、中でも、エチレン及びトリメチレンが特に好ましい。

【0027】式(1c)における $Q^1$ は $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^6-$ を表し、 $R^6$ は水素、置換されていてもよいアルキル又は置換されていてもよいフェニルを表すが、 $R^6$ で表される置換されていてもよいアルキルとしては、例えば前記 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ および $R^{15}$ で例示したものと同様の炭素数1～4のアルキル等を挙げることができる。又、 $R^6$ で表される置換されていてもよいフェニルとしては、例えば、スルホで置換されていてもよいフェニルを挙げることができる。 $R^6$ は、好ましくは、水素原子、メチル又はエチルである。

【0028】式(1c)における $r$ 及び $s$ は、同一又は相異なり、2、3又は4である。式(1c)で示される基としては、 $Q^1$ が $-O-$ であり、且つ、 $r$ 及び $s$ が、同一又は相異なり、2又は3であるものが好ましく、下記の

$** -CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$   
 $** -CH_2CH_2-O-CH_2CH_2CH_2-$   
 $** -CH_2CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$   
 $** -CH_2CH_2CH_2-O-CH_2CH_2CH_2-$   
 [式中、\*\*印は $-NR^5-$ ( $R^5$ は前記の意味を有する。)に接続する結合を意味する。]基がより好ましく、 $** -CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ が特に好ましい。

【0029】式(I)及び(II)における $U^1$ および $U^2$ で示される繊維反応性基としては、式(1a)又は(1b)で示される基が好ましく、式(1a)で示される基が特に好ましい。

【0030】式(I)及び(II)における $U^1$ および $U^2$ が式(1a)で示される基である場合、 $A^1$ が置換されていてもよいフェニレンであり、且つ、 $R^3$ が水素、メチル又はエチルであるものが好ましい。又、 $U^1$ および $U^2$ が式(1b)で示される基である場合、 $A^2$ がエチレン又はトリメチレンであり、且つ、 $R^4$ が水素、メチル又はエチルであるものが好ましい。

【0031】式(1a)、(1b)及び(1c)中の $Z^1$ 、 $Z^2$ 及び $Z^3$ は、式(2a)又は(2b)で示されるビニルスルホン系の反応基を表し、 $Y^1$ 及び $Y^2$ は $-SO_2CH=CH_2$ 又は $-SO_2CH_2CH_2L$ ( $L$ はアルカリの作用で脱離する基)を表すが、 $L$ としては、例えば、硫酸エステル、チオ硫酸エステル、燐酸エステル、酢酸エステル等の基や、ハロゲンなどを挙げることができる。中でも、硫酸エステル基およびクロロが好ましい。 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ は、好ましくは $-CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2C\equiv$ 又は $-CH_2CH_2OSO_3H$ などを挙げることができ、特に $-CH=CH_2$ 及び $-CH_2CH_2OSO_3H$ が好ましい。

【0032】式(2b)中の $m$ は1～6の整数であり、 $R^7$ は水素又は置換されていてもよいアルキルを表す

が、この置換されていてもよいアルキルとしては、例えば、前記 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ および $R^{15}$ で例示したものと同様の炭素数1～4のアルキル等を挙げることができる。式(2b)で示される基としては、 $R^7$ が水素であり、且つ、 $m$ が2又は3であるものが特に好ましい。又、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 及び $Z^3$ で示される基としては、式(2a)で示される基が特に好ましい。

【0033】式(I)及び(II)における $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ および $X^5$ は、同一又は相異なり、フルオロ、クロロ又は置換されていてもよいピリジニオを表すが、上記置換されていてもよいピリジニオとしては、例えば、ピリジニオ、2-、3-又は4-カルボキシピリジニオ、2-、3-又は4-カルバモイルピリジニオ、3-スルホピリジニオ、4-(2-スルホエチル)ピリジニオ、3-(2-ヒドロキシエチル)ピリジニオ、4-クロロピリジニオ、3-メチルピリジニオ及び3、5-ジカルボキシピリジニオ等を挙げることができる。特に、3-又は4-カルボキシピリジニオが好ましい。上記 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ および $X^5$ で示される基としては、フルオロ、クロロが特に好ましい。

【0034】式(I)及び(II)における $T^1$ 及び $T^2$ は、式(3a)、(3b)又は(3c)で示される非繊維反応性基を表す。式(3a)における $R^8$ は、水素又は置換されていてもよいアルキルを表し、該アルキルは直鎖又は分岐状の炭素数1～4のものが好ましい。

【0035】上記の置換されていてもよいアルキルとしては、例えば、炭素数1～4のアルコキシ、スルホ、カルボキシ、スルファモイル、カルバモイル、ヒドロキシ、ハロゲン(クロロ、ブromo等)、シアノ、カルボン酸エステル及びスルホン酸エステルの群から選ばれる1又は2個の置換基により置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル等を挙げることができる。 $R^8$ で表される置換されていてもよいアルキルの具体例としては、前記 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ および $R^{15}$ において例示したものと同様の基等を挙げることができる。この置換されていてもよいアルキルとして、好ましくは、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、 $sec$ -ブチル、2-ヒドロキシエチル、2-スルホエチル、2-メトキシエチル、2-カルボキシエチル、2-カルバモイルエチル、2-スルファモイルエチル等が例示される。

【0036】式(3a)における $R^9$ は、置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいシアノ、或いは、炭素数1～4のアルキル、炭素数1～4のアルコキシ、カルボキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、シアノ、カルバモイル、カルボン酸エステル、アミノ、アシルアミノ及びアルキルアミノ(炭素数1～4)の群から選ばれる1又は2個の置換基により置換されていてもよいフェニルを表す。 $R^9$ で表される置換されていてもよいアルキルの具体例としては、前記 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$

及びR<sup>15</sup>において例示したものと同様の基等を挙げる  
ことができ、好ましくは、メチル、エチル、n-プロピ  
ル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブ  
チル、tert-ブチル、2-ヒドロキシエチル、2-(2-  
ヒドロキシエトキシ)エチル、1-ヒドロキシメチル  
-1-メチルエチル、1, 1-ジ(ヒドロキシメチル)  
エチル、1, 1-ジ(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロ  
キシエチル、2-スルホエチル、2-メトキシエチル、  
2-カルボキシエチル、2-カルバモイルエチル及び2-  
スルファモイルエチル等が例示される。

【0037】R<sup>9</sup>で表される炭素数1~4のアルキル、  
炭素数1~4のアルコキシ、カルボキシ、ハロゲノ、ヒ  
ドロキシ、シアノ、カルバモイル、カルボン酸エステ  
ル、アミノ、アシルアミノ〔好ましくは、アルキル(炭  
素数1~4)カルボニルアミノ〕及びアルキル(炭素数  
1~4)アミノの群から選ばれる1又は2個の置換基に  
より置換されていてもよいフェニルとしては、好まし  
くは、フェニル、2-, 3-又は4-メチルフェニル、2-  
-, 3-又は4-メトキシフェニル、2-, 3-又は4-  
エチルフェニル、2-, 3-又は4-エトキシフェニ  
ル、2-, 3-又は4-イソプロピルフェニル、2-,  
3-又は4-カルボキシフェニル、2-, 3-又は4-  
カルバモイルフェニル、2-, 3-又は4-クロロフェ  
ニル、2-, 3-又は4-ヒドロキシフェニル、2-カル  
ボキシ-4-アセチルアミノフェニル、2-メトキシ  
-5-メチルフェニル、2, 4-ジメトキシフェニル、  
及び、2, 5-ジメトキシフェニル等が挙げられる。

【0038】式(3a)としては、R<sup>8</sup>が水素、メチル  
又はエチルであって、R<sup>9</sup>が置換されていてもよいアル  
キル又は置換されていてもよいシアノである場合が好ま  
しく、中でもR<sup>8</sup>が水素であって、R<sup>9</sup>が置換されてい  
てもよいアルキル又は置換されていてもよいシアノである  
場合が特に好ましい。

【0039】式(3c)におけるR<sup>10</sup>は水素、置換され  
ていてもよいアルキル又は置換されていてもよいフェ  
ニルを表すが、この置換されていてもよいアルキルとし  
ては、前記R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>およびR<sup>15</sup>で例  
示したものと同様の置換されていてもよいアルキルが挙げ  
られる。R<sup>10</sup>で表される置換されていてもよいフェニル  
としては、例えば、炭素数1~4のアルキル、炭素数1  
~4のアルコキシ、スルホ、カルボキシ、ハロゲノ、ヒ  
ドロキシ、シアノ、カルバモイル、スルファモイル、カル  
ボン酸エステル、2-ヒドロキシエチルスルホニル、  
アミノ、アシルアミノ〔好ましくは、アルキル(炭素数  
1~4)カルボニルアミノ〕及びアルキル(炭素数1~  
4)アミノの群から選ばれる1又は2個の置換基により  
置換されていてもよいフェニル等を挙げることができ  
る。上記の置換されていてもよいフェニルとしては、好  
ましくは、フェニル、2-, 3-又は4-メチルフェ  
ニル、2-, 3-又は4-メトキシフェニル、2-, 3-

又は4-エチルフェニル、2-, 3-又は4-エトキシ  
フェニル、2-, 3-又は4-イソプロピルフェニル、  
2-, 3-又は4-カルボキシフェニル、2-, 3-又  
は4-カルバモイルフェニル、2-, 3-又は4-クロ  
ロフェニル、2-, 3-又は4-スルホフェニル、2-  
-, 3-又は4-ヒドロキシフェニル、2-スルホ-4-  
-メトキシフェニル、2-スルホ-4-アセチルアミノ  
フェニル、2-カルボキシ-4-アセチルアミノフェ  
ニル、2-メトキシ-5-メチルフェニル、2, 4-ジメ  
トキシフェニル、及び、2, 5-ジメトキシフェニル等  
が挙げられる。

【0040】R<sup>10</sup>としては、水素又は炭素数1~4のアル  
キルが好ましく、メチル又はエチルが特に好ましい。

【0041】式(I)及び(II)におけるT<sup>1</sup>およびT<sup>2</sup>  
が式(3a)で示される基である場合、この基を形成す  
るのに用いられる式 HNR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>で示されるアミン化合  
物としては、例えば次のようなものを挙げることができ  
る。

【0042】イ) 下記の芳香族アミン類：1-アミノベ  
ンゼン、1-アミノ-2-, -3-又は4-メチルベ  
ンゼン、1-アミノ-2, 4-, -3, 4-又は-3, 5-  
ジメチルベンゼン、1-アミノ-2-, -3-又は4-  
エチルベンゼン、1-アミノ-2-, -3-又は4-  
メトキシベンゼン、1-アミノ-2-, -3-又は4-  
エトキシベンゼン、1-アミノ-2-, -3-又は4-  
プロピルベンゼン、1-アミノ-2-, -3-又は4-  
イソプロピルベンゼン、1-アミノ-2-, -3-又は4-  
クロロベンゼン、1-アミノ-2-, -3-又は4-  
ブromoベンゼン、1-アミノ-2-, -3-又は4-  
フルオロベンゼン、1-アミノ-2, 4-又は-2, 5-  
ジメトキシベンゼン、1-アミノ-2-メトキシ-5-  
メチルベンゼン、2-, 3-又は4-アミノ安息香酸、  
2-, 3-又は4-カルバモイルア  
ニリン、1-アミノ-2-カルボキシ-4-アセチルア  
ミノベンゼン、5-アミノベンゼン-1, 3-ジカルボ  
ン酸、N-メチルアミノベンゼン、N-エチルアミノ  
ベンゼン、1-メチルアミノ-3-又は4-メチルベン  
ゼン、1-エチルアミノ-3-又は4-メチルベン  
ゼン、1-メチルアミノ-2-, -3-又は4-クロロ  
ベンゼン、1-エチルアミノ-2-, -3-又は4-  
クロロベンゼン、1-(2-ヒドロキシエチル)アミノ  
-3-メチルベンゼン、3-又は4-メチルアミノ安息  
香酸、1-アミノ-2-メトキシ-5-メチルベンゼン、  
1-アミノ-2, 5-ジメトキシベンゼン、2-, 3-  
又は4-アミノフェノール、及び、1-アミノ-3-又  
は4-アセチルアミノベンゼン。

【0043】ロ) シアナミド。

【0044】ハ) 下記の脂肪族アミン類：メチルアミ  
ン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピル  
アミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-

ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、アリルアミン、2-クロロエチルアミン、2-メトキシエチルアミン、2-アミノエタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-メチルアミノエタノール、ビス(2-ヒドロキシエチル)アミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2-アセチルアミノエチルアミン、1-アミノ-2-プロパノール、3-メトキシプロピルアミン、1-アミノ-3-ジメチルアミノプロパン、2-アミノエタンスルホン酸アミド、2-アミノエタンスルホン酸、アミノメタンスルホン酸、(2-メチルアミノ)エタンスルホン酸アミド、(2-メチルアミノ)エタンスルホン酸、3-アミノ-1-プロパンスルホン酸、2-スルファートエチルアミン、アミノ酢酸、メチルアミノ酢酸、3-アミノプロピオン酸、3-アミノプロピオン酸アミド、3-メチルアミノプロピオン酸、3-メチルアミノプロピオン酸アミド、 $\gamma$ -アミノカプロン酸、ベンジルアミン、2-, 3-又は4-スルホベンジルアミン、2-, 3-又は4-クロロベンジルアミン、2-, 3-又は4-メチルベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン、1-フェニルエチルアミン、2-フェニルエチルアミン、1-フェニル-2-プロピルアミン。

【0045】上記イ)、ロ)及びハ)のアミン類として、好ましくは、例えば1-アミノベンゼン、N-メチルアミノベンゼン、N-エチルアミノベンゼン、1-アミノ-2-, -3-又は-4-クロロベンゼン、1-メチルアミノ-2-, -3-又は-4-クロロベンゼン、1-エチルアミノ-2-, -3-又は-4-クロロベンゼン、1-アミノ-2-, -3-又は-4-メチルベンゼン、1-アミノ-2-, -3-又は-4-エチルベンゼン、1-アミノ-2-, -3-又は-4-メトキシベンゼン、1-アミノ-2-, -3-又は-4-エトキシベンゼン、1-アミノ-2-, -3-又は-4-プロピルベンゼン、1-アミノ-2-, -3-又は-4-イソプロピルベンゼン、2-, 3-又は4-アミノフェノール、2-, 3-又は4-アミノ安息香酸、2-, 3-又は4-カルバモイルアニリン、1-アミノ-2, 4-又は-2, 5-ジメトキシベンゼン、1-アミノ-2-カルボキシ-4-アセチルアミノベンゼン、1-アミノ-2-メトキシ-5-メチルベンゼン、シアナミド、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノエタンスルホン酸、(2-メチルアミノ)エタンスルホン酸、2-

メチルアミノエタノール、ビス(2-ヒドロキシエチル)アミン、2-スルファモイルエチルアミン、2-カルバモイルエチルアミン、アミノ酢酸、メチルアミノ酢酸及び3-アミノプロピオン酸等を挙げることができる。これらのうち、1-アミノベンゼン、N-メチルアミノベンゼン、N-エチルアミノベンゼン、1-アミノ-2-, -3-又は-4-エチルベンゼン、2-, 3-又は4-アミノ安息香酸、シアナミド、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、tert-ブチルアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノエタンスルホン酸、(2-メチルアミノ)エタンスルホン酸、2-メチルアミノエタノール、ビス(2-ヒドロキシエチル)アミン及びアミノ酢酸等が、特に好ましい。

【0046】式(I)及び(II)におけるT<sup>1</sup>およびT<sup>2</sup>が式(3c)で示される基である場合、この基を形成するのに用いられるHOR<sup>10</sup>で示される化合物としては、例えば次のようなものを挙げることができる。

【0047】ニ) 下記のフェノール類：フェノール、1-ヒドロキシ-2-, -3-又は-4-メチルベンゼン、1-ヒドロキシ-3, 4-又は-3, 5-ジメチルベンゼン、1-ヒドロキシ-2-, -3-又は-4-エチルベンゼン、1-ヒドロキシ-2-, -3-又は-4-メトキシベンゼン、1-ヒドロキシ-2-, -3-又は-4-エトキシベンゼン、1-ヒドロキシ-2-, -3-又は-4-クロロベンゼン、3-又は4-ヒドロキシフェニルメタンスルホン酸、3-又は4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、5-ヒドロキシベンゼン-1, 3-ジスルホン酸、2-ヒドロキシベンゼン-1, 4-ジスルホン酸、4-ヒドロキシベンゼン-1, 2-ジスルホン酸、4-ヒドロキシ-5-メチルベンゼン-1, 2-ジスルホン酸、3-又は4-ヒドロキシ安息香酸、5-ヒドロキシベンゼン-1, 3-ジカルボン酸、及び、5-ヒドロキシ-2-エトキシベンゼンスルホン酸。

【0048】ホ) 下記の脂肪族アルコール類：メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、2-クロロエタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、3-メトキシプロパノール、3-エトキシプロパノール、2-ヒドロキシエタンスルホン酸、3-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸、2-シアノエタノール、2-スルファートエタノール、グリコール酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、ベンジルアルコール、2-, 3-又は4-クロロベンジルアルコール、4-メチルベンジルアルコール、2-, 3-又は4-スルホベンジルアルコール、2-フェニルエタノール、及び、1-フェニル-2-プロパノール。

【0049】式(3b)におけるQ<sup>2</sup>は、-CH<sub>2</sub>-, -

O—、—S—、—SO<sub>2</sub>—又は—NR<sup>11</sup>—(R<sup>11</sup>は水素又は置換されていてもよいアルキル)を表し、nは1、2又は3であるが、R<sup>11</sup>で表されるアルキルとしては、炭素数1～4のものが好ましく、該アルキルの置換基としては、例えば、ハロゲン(クロロ、ブromo等)や炭素数1～4のアルコキシが挙げられる。R<sup>11</sup>としては、水素、直鎖又は分岐状の炭素数1～4のアルキル等が例示され、特に水素、メチル、エチルが好ましい。式(3b)で表される基としては、例えば、ピロリジン、ピペリジン、n-アルキルピペラジン及びモルホリンなどから導かれる残基を挙げることができる。中でも、nが2であって、且つ、Qが—O—又は—CH<sub>2</sub>—である場合、即ち、モルホリノ又はピペリジノが特に好ましい。T<sup>1</sup>およびT<sup>2</sup>で示される基としては、式(3a)又は(3c)が特に好ましい。

【0050】本発明で用いられるビスアゾ染料化合物(I)及びアゾ染料化合物(II)は、遊離酸の形であっても、その塩の形であっても、又は、それらの混合物の形であってもよい。好ましくは、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びこれらを含む混合物の形であり、特に好ましくは、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩及びそれらを含む混合物が好ましい。

【0051】ビスアゾ染料化合物(I)の製造方法は特に限定されないが、例えば、次のようにして製造することができる。先ず、上記染料化合物(I)のうち、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>がクロロ又はフルオロであるものは、例えば、遊離酸の形が下式(4)

【0052】

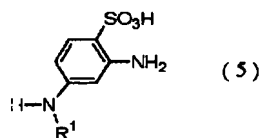
【化13】



〔式中、T<sup>1</sup>は前記の意味を有する。〕で示される化合物と下式(5)

【0053】

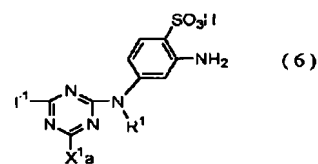
【化14】



【0054】〔式中、R<sup>1</sup>は前記の意味を有する。〕で示されるジアミン化合物及び2,4,6-トリハロゲノ-s-トリアジンを公知の方法に準じて縮合させることにより、下式(6)

【0055】

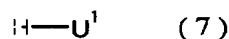
【化15】



【0056】〔式中、R<sup>1</sup>及びT<sup>1</sup>は前記の意味を表し、X<sup>1a</sup>はフルオロ又はクロロを表す。〕を得ることができる。一方、下式(7)

【0057】

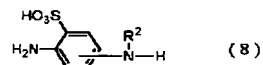
【化16】



〔式中、U<sup>1</sup>は前記の意味を有する。〕で示される化合物及び下式(8)

【0058】

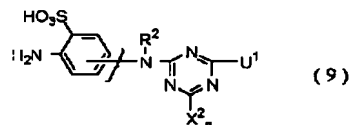
【化17】



【0059】〔式中、R<sup>2</sup>は前記の意味を有する。〕で示されるジアミン化合物及び2,4,6-トリハロゲノ-s-トリアジンを公知の方法に準じて縮合させることにより、下式(9)

【0060】

【化18】

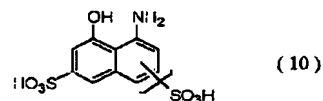


【0061】〔式中、R<sup>2</sup>及びU<sup>1</sup>は前記の意味を、X<sup>2a</sup>はフルオロ又はクロロを表す。〕の化合物を得ることができる。

【0062】上式(6)及び(9)で示されるアミン化合物を各々常法に従ってジアゾ化し、得られたジアゾ化合物のうち後者のものを、遊離酸の形が下式(10)

【0063】

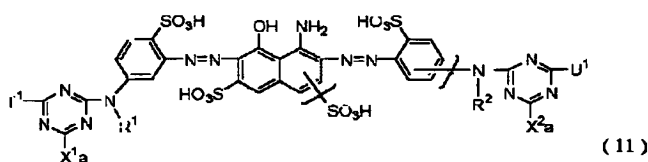
【化19】



【0064】で示される1-アミノ-8-ナフトール化合物と、温度-10℃～30℃でpH0～4に調整しながらカップリングし、次いで、得られたカップリング反応生成物に前者のジアゾ化合物を、0℃～40℃でpH2～8に調整しながらカップリングすることにより、下式(11)で示される化合物を得ることができる。

【0065】

【化20】

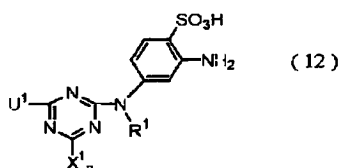


【0066】〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $T^1$ および $U^1$ は前記の意味を表し、 $X^1a$ 、 $X^2a$ はフルオロ又はクロロを表す。〕を得ることができる。

【0067】又、ビスアゾ染料化合物(I)は、次のようにして製造することもできる。まず、遊離酸の形が上式(5)と(7)で示される化合物及び2,4,6-トリハロゲノ-s-トリアジンを公知の方法に準じて縮合させることにより、下式(12)

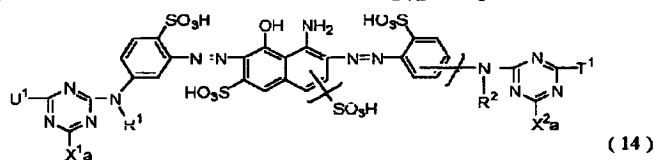
【0068】

【化21】



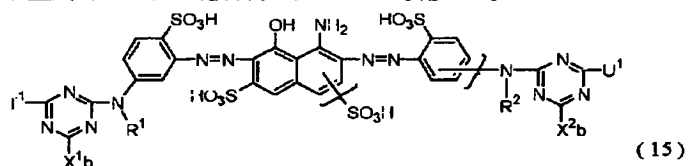
【0069】〔式中、 $R^1$ 及び $U^1$ は前記の意味を、 $X^1a$ はフルオロ又はクロロを表す。〕で示される化合物を得る。

【0070】別に、式(4)及び(8)で示されるアミン化合物及び2,4,6-トリハロゲノ-s-トリアジン



【0075】〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $T^1$ 及び $U^1$ は前記の意味を、 $X^1a$ 及び $X^2a$ はフルオロ又はクロロを表す。〕の化合物を得ることができる。

【0076】更に、ビスアゾ染料化合物(I)のうち、 $X^1$ 及び $X^2$ が置換されていてもよいピリジニオであるものは、例えば、遊離酸の形が上式(11)の化合物を上



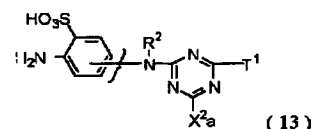
【0078】〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $T^1$ 及び $U^1$ は前記の意味を、 $X^1b$ 、 $X^2b$ は置換されていてもよいピリジニオを表す。〕

【0079】アゾ染料化合物(II)の製造方法は特に限定されないが、例えば、次のようにして製造することが

を公知の方法に準じて縮合させることにより、下式(13)

【0071】

【化22】



【0072】〔式中、 $R^2$ 及び $T^1$ は前記の意味を、 $X^2a$ はフルオロ又はクロロを表す。〕の化合物を得る。

【0073】上式(12)及び(13)で示されるアミン化合物を、各々常法に従ってジアゾ化し、先ず後者のジアゾ化物を上式(10)で示される1-アミノ-8-ナフトール化合物と、温度 $10^{\circ}\text{C}$ ~ $30^{\circ}\text{C}$ で $\text{pH}$ 0~4に調整しながらカップリングさせ、次いで、得られた生成物を前者のジアゾ化物と、 $0^{\circ}\text{C}$ ~ $40^{\circ}\text{C}$ で $\text{pH}$ 2~8に調整しながらカップリングすることにより、下式(14)で示される化合物を得ることができる。

【0074】

【化23】

述と同様の方法で合成し、置換されていてもよいピリジニオに対応するピリジン化合物を温度 $10^{\circ}\text{C}$ ~ $100^{\circ}\text{C}$ で $\text{pH}$ 2~9の条件下で反応させることにより、下式(15)の化合物を得ることができる。

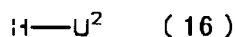
【0077】

【化24】

できる。先ず、アゾ染料化合物(II)のうち、 $X^3$ 、 $X^4$ および $X^5$ がクロロ又はフルオロであるものは、例えば、遊離酸の形が下式(16)

【0080】

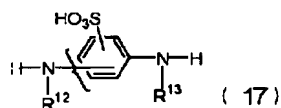
【化25】



〔式中、 $U^2$ は前記の意味を有する。〕で示される化合物と下記式(17)

【0081】

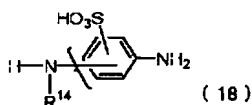
【化26】



【0082】〔式中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は前記の意味を有する。〕で示されるジアミン化合物と下記式(8)

【0083】

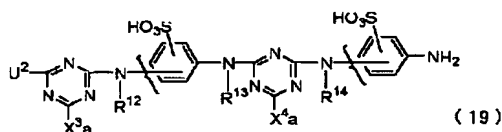
【化27】



【0084】〔式中、 $R^{14}$ は前記の意味を有する。〕で示されるジアミン化合物及び2,4,6-トリハロゲノ-s-トリアジンを公知の方法に準じてそれぞれ縮合させることにより、下記式(19)

【0085】

【化28】



【0086】〔式中、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 及び $U^1$ は前記の意味を表し、 $X^3a$ 及び $X^4a$ はフルオロ又はクロロを表す。〕で示される化合物を得ることができる。上記縮合においては、2,4,6-トリハロゲノ-s-トリアジンとの縮合は2回行われる。

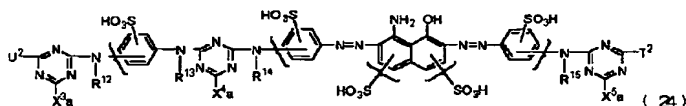
【0087】別途、下記式(20)

【0088】

【化29】



〔式中、 $T^2$ は前記の意味を有する。〕で示される化合物及び下記式(21)

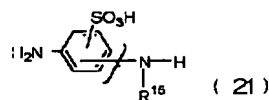


【0097】〔式中、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $U^2$ 及び $T^2$ は前記の意味を、 $X^3a$ 、 $X^4a$ 及び $X^5a$ はフルオロ又はクロロを表す。〕で示される化合物又はその塩を得ることができる。

【0098】又、一般式(24)で示される化合物を得

【0089】

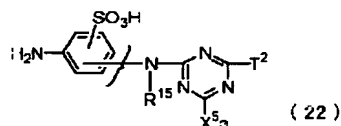
【化30】



【0090】〔式中、 $R^{15}$ は前記の意味を有する。〕で示されるジアミン化合物及び2,4,6-トリハロゲノ-s-トリアジンを公知の方法に準じて縮合させることにより、下記式(22)

【0091】

【化31】

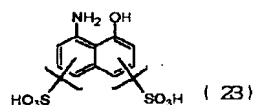


【0092】〔式中、 $R^{15}$ 及び $T^2$ は前記の意味を、 $X^5a$ はフルオロ又はクロロを表す。〕で示される化合物を得ることができる。

【0093】一般式(19)及び(22)で示されるアミン化合物を各々常法に従ってジアゾ化し、得られたジアゾ化物のうち前者のものを、遊離酸の形で下記式(23)

【0094】

【化32】



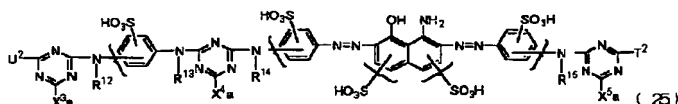
【0095】で示される1-アミノ-8-ナフトール化合物と、温度-10℃~30℃でpH0~4に調整しながらカップリングし、次いで、得られたカップリング反応生成物に後者のジアゾ化物を、0℃~40℃でpH2~8に調整しながらカップリングすることにより、下記式(24)

【0096】

【化33】

る方法において、一般式(19)及び(22)で示されるアミン化合物から誘導されたジアゾ化物のカップリング順序を入れ替えることにより、下記式(25)

【化34】

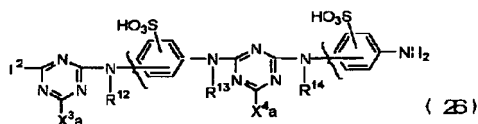


【0099】〔式中、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $U^2$ 、 $T^2$ 、 $X^3a$ 、 $X^4a$ 及び $X^5a$ は前記の意味を表す。〕で示される化合物又はその塩を得ることができる。

【0100】更に、本発明のビスアゾ化合物(II)のうち、 $X^3$ 、 $X^4$ および $X^5$ がクロロ又はフルオロであるものは、例えば次のようにして製造することもできる。先ず、遊離酸の形が前記式(17)、(18)及び(20)で示される化合物を、2,4,6-トリハロゲノース-トリアジンと公知の方法に準じて縮合させることにより下記式(26)

【0101】

【化35】



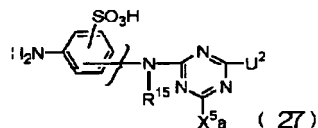
【0102】〔式中、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 及び $T^2$ は前記の意味を、 $X^3a$ 及び $X^4a$ はフルオロ又はクロロを表す。〕に示される化合物を得ることができる。

【0103】別に、一般式(16)及び(21)で示される化合物を、各々2,4,6-トリハロゲノース-トリアジンと公知の方法に準じて縮合させることにより、下

記式(27)

【0104】

【化36】

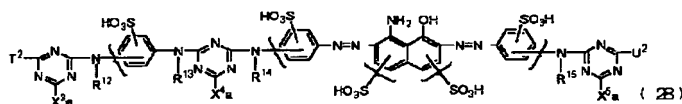


【0105】〔式中、 $R^{15}$ 及び $U^2$ は前記の意味を、 $X^5a$ はフルオロ又はクロロを表す。〕で示される化合物を得ることができる。

【0106】前記式(26)及び(27)で示されるアミン化合物を、各々常法に従ってジアゾ化し、得られたジアゾ化物のうち前者のものを、遊離酸の形で一般式(23)で示される1-アミノ-8-ナフトール化合物と、温度 $-10^{\circ}\text{C}$ ~ $30^{\circ}\text{C}$ で $\text{pH}0\sim4$ に調整しながらカップリングさせ、次いで、得られた生成物を前者のジアゾ化物と、 $0^{\circ}\text{C}$ ~ $40^{\circ}\text{C}$ で $\text{pH}2\sim8$ に調整しながらカップリングすることにより、下記式(28)

【0107】

【化37】



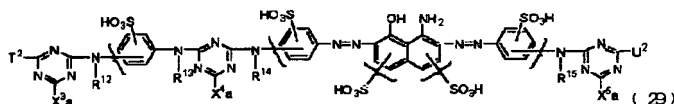
【0108】〔式中、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $U^2$ 、 $T^2$ 、 $X^3a$ 、 $X^4a$ 及び $X^5a$ は前記の意味を表す。〕で示される化合物又はその塩を得ることができる。

【0109】又、一般式(28)で示される化合物を得る方法において、一般式(26)及び(27)で示され

るアミン化合物から誘導されたジアゾ化物のカップリング順序を入れ替えることにより、下記式(29)

【0110】

【化38】



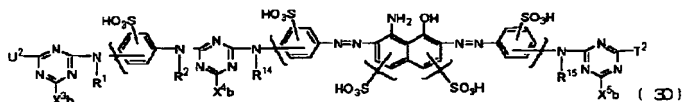
【0111】〔式中、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $U^2$ 、 $T^2$ 、 $X^3a$ 、 $X^4a$ 及び $X^5a$ は前記の意味を表す。〕で示される化合物又はその塩を得ることができる。

【0112】更には、本発明のビスアゾ化合物(II)のうち、 $X^3a$ 、 $X^4a$ 及び $X^5a$ が置換されていてもよいピリジニオであるものは、例えば、遊離酸の形が前記式(24)で示される化合物を上述と同様の方法で合成

し、置換されていてもよいピリジニオに対応するピリジン化合物を温度 $10^{\circ}\text{C}$ ~ $100^{\circ}\text{C}$ で $\text{pH}2\sim9$ の条件下で反応させることにより、下式(30)に示される化合物を得ることができる。

【0113】

【化39】



【0114】〔式中、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $U^2$ 及び $T^2$ は前記の意味を、 $X^3b$ 、 $X^4b$ 及び $X^5b$ は置換されていてもよいピリジニオを表す。〕

【0115】上述した製造方法において2,4,6-トリハロゲノ-*s*-トリアジンとの縮合反応においては、その順序や反応条件は特に制限されないが、例えば、一番目の縮合反応は温度 $-10^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}1\sim 10$ の条件下で実施し、二番目の縮合反応は温度 $0^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}2\sim 11$ の条件下で実施することができる。

【0116】染料化合物(I)及び(II)のうち、式(2a)及び(2b)における $Y^1$ 及び $Y^2$ で表される基が $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{L}$ であって、該Lが硫酸エステルや燐酸エステルのようなエステル基である染料化合物は、例えば、前記縮合反応の後に得られる $\beta$ -ヒドロキシエチルスルホニル基を有する前駆体化合物と硫酸や燐酸とのエステル化反応により前記エステル基に変換しても、式(I)及び(II)の染料化合物を得ることができる。2,4,6-トリハロゲノ-*s*-トリアジンとしては、塩化シアヌル又はフッ化シアヌルが好ましい。

【0117】前記式(10)および(23)で示される1-アミノ-8-ナフトール化合物としては、H酸及びK酸が好ましく、特にH酸が好ましい。

【0118】本発明の反応染料混合物はビスアゾ染料化合物(I)とアゾ染料化合物(II)を含有するものであり、ビスアゾ染料化合物(I)と染料化合物(II)を合成後、これらを混合して調製してもよく、また、染色時に染浴中で混合して調製してもよい。さらに、混合される形態は、粉状や顆粒状などの固体でもよく、水溶液でもよく、また、それらの組合せでもよい。

【0119】本発明の反応染料混合物は、ビスアゾ染料化合物(I)の100重量部に対して、好ましくは、アゾ染料化合物(II)の割合が1~50重量部であり、より好ましくは、ビスアゾ染料化合物(I)100重量部当り、アゾ染料化合物(II)の割合が1~20重量部である。

【0120】本発明の染料混合物は、例えば、繊維材料を染色又は捺染する反応染料として有用である。かかる繊維材料としては、ヒドロキシ基及び／又はカルボンアミド基を含有するものであれば特に限定されないが、例えば、天然又は再生セルロース繊維材料、天然又は合成ポリアミド繊維材料、ポリウレタン繊維材料、皮革、及びこれらを含有する混紡材料等を挙げることができる。

【0121】天然セルロース繊維材料として、具体的には、木綿、あるいはその他の植物繊維、例えばリネン、麻、ジュート及びラミー繊維等を挙げることができる。再生セルロース繊維材料としては、例えばレーヨン、ポリノジック、キュプラ繊維、及び商品名「テンセル」、「タフセル」、「モダール」、「セルティマ」等を挙げることができる。天然又は合成ポリアミド繊維材料として、具体的には、羊毛、その他の動物毛、絹、ポリアミ

ド-6,6、ポリアミド-6、ポリアミド-11、ポリアミド-4等を挙げることができる。又、これらを含有する混紡材料としては、これらの繊維材料の混紡材料の他、これらの繊維材料と、ポリエステル、ナイロン、アクリル等の合成繊維との混紡材料等も例示することができる。

【0122】本発明の反応染料混合物は、繊維材料上に、特に上記例示の繊維材料上に、物理化学的性状に応じた方法で染色又は捺染することができる。具体的には、例えば、上述の繊維材料上に、吸尽染色法、コールドバッチアップ法、連続染色法、捺染法等の方法により染色又は捺染する方法を挙げることができる。例えばセルロース繊維材料上に吸尽染色する場合、炭酸ソーダ、第三燐酸ソーダ、重炭酸ソーダ、苛性ソーダのような酸結合剤の存在下、必要に応じて、芒硝や食塩等の中性塩を加え、さらに必要に応じて、溶解助剤、浸透剤又は均染剤等を併用し、 $30\sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で染色する方法等が例示される。ここで酸結合剤、中性塩等の添加は、一度に行ってもよく、又常法により分割して行ってもよい。セルロース繊維上にコールドバッチアップ法で染色する場合においては、芒硝や食塩等の中性塩、及び、苛性ソーダやケイ酸ソーダ等の酸結合剤を用いてバジグ後、密閉包装材料中に一定温度で放置して処理する方法等が例示される。セルロース繊維上に連続染色法で染色する場合においては、炭酸ソーダや重炭酸ソーダ等の酸結合剤の存在下、公知の方法で室温又は高められた温度でバジグ後、スチーミング又は乾熱により処理する一相バジグ法や、本発明の化合物が溶解されているバジグ液に繊維を浸漬後、芒硝や食塩等の中性塩、及び、苛性ソーダやケイ酸ソーダ等の酸結合剤をバジグし、スチーミング又は乾熱することにより処理する二相バジグ法等が例示される。

【0123】セルロース繊維上に捺染を行う場合においては、一相で、重曹等の結合剤を含有する捺染ペーストで印捺し、次い $80^{\circ}\text{C}$ 以上の高温でスチーミングする方法や、二相で、例えば中性又は弱酸性の捺染ペーストで印捺し、これを電解質含有のアルカリ性浴に通過させた後、又はアルカリ性の電解質含有バジグ液でオーバーバジグし、その後スチーミング又は乾熱することにより処理する方法等が例示される。ここで、捺染ペーストには、例えばアルギン酸ソーダや澱粉エーテル等の糊剤及び／又は乳化剤を含んでもよく、また必要に応じて、例えば尿素等の捺染助剤及び／又は分散剤を含んでもよい。

【0124】セルロース繊維上に本発明の反応染料混合物を染色又は捺染する場合、用いられる酸結合剤は特に限定されないが、例えば、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属又はアルカリ土類金属と無機又は有機酸との水溶性塩基性塩、あるいは加熱状態でアルカリを遊離する化合物等を例示できる。特に、アルカリ金属の水酸化

物及び弱いし中程度の強さの無機又は有機酸のアルカリ金属塩が挙げられ、これらの中でも、ナトリウム又はカリウムの水酸化物、ナトリウム塩及びカリウム塩が好ましい。このような酸結合剤として具体的には、上述した炭酸ソーダ、第三燐酸ソーダ、重炭酸ソーダ、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、ケイ酸ソーダ、重曹の他に、苛性カリ、蟻酸ソーダ、炭酸カリ、第一又は第二燐酸ソーダ、トリクロロ酢酸ソーダなども挙げられる。

【0125】合成又は天然のポリアミド繊維上や、ポリウレタン繊維上に吸尽染色する場合においては、酸性～弱酸性の染浴中、pH値の制御下、本発明の化合物を吸尽させ、次いで60～120℃程度の温度下、中性～アルカリ性のpH値に変化させる方法等が例示される。ここで必要に応じて、均染剤等、例えば塩化シアヌルと3倍モル量のアミノベンゼンスルホン酸又はアミノナフタレンスルホン酸との縮合生成物あるいは、例えばステアリルアミンとエチレンオキシドとの付加生成物等の均染剤等を用いても差し支えない。

【0126】本発明の反応染料混合物又はその塩は、特にセルロース繊維材料を染色又は捺染する際に、再現性に優れており、均染性やウォッシュオフ性が良好であり、高いビルドアップ性を有し、且つ、染料の溶解度が良好であり、有効染着率が高いものである。又、低塩濃度で染色し得るという利点がある。さらに、本発明の反応染料混合物を用いることにより、各種の堅牢度、特に耐塩素性、耐光性、耐汗性、耐汗日光性、耐酸加水分解性、耐アルカリ性、耐洗濯性や耐過酸化洗濯性が良好な染色物及び捺染物が得られる。

【0127】本発明の反応染料混合物は、所望の色相を得るために、必要に応じて本発明の特徴を損なわない範囲で、他の染料と混合して使用することができる。混合して使用する染料としては、反応染料であれば特に制約はないが、例えば、反応基としてスルファトエチルスルホン基、ビニルスルホン基、モノクロロトリアジン基、モノフルオロトリアジン基、モノニコチン酸トリアジン基、ジクロロトリアジン基、ジフルオロモノクロロピリ

ミジン基、および、トリクロロピリミジン基の少なくとも1種を、少なくとも1つ以上有する染料、又はSumifix、Sumifix Supra、Sumifix HF、Remazol、Levafix、Procion、Cibacron、Basilen、Drimarene、Kayacion、Kayacelon Reactなどの冠称名で市販されている染料、更には、特開昭50-178号、特開昭51-17538号、特開昭56-9483号、特開昭56-15481号、特開昭56-118976号、特開昭56-128380号、特開昭57-2365号、特開昭57-89679号、特開昭57-143360号、特開昭58-191755号、特開昭59-15451号、特開昭59-96174号、特開昭59-161463号、特開昭60-6754号、特開昭60-123559号、特開昭60-229957号、特開昭60-260654号、特開昭61-126175号、特開昭61-155469号、特開昭61-225256号、特開昭63-77974号、特開昭63-225664号、特開平1-185370号、特開平3-770号、特開平5-247366号、特開平6-287463号の各公報に記載されている染料及びC. I. Reactive Blue 19、C. I. Reactive Black 5で表される染料等が例示される。

【0128】

【発明の効果】本発明の反応染料混合物は、例えば、セルロース繊維材料用の反応染料として有用であり、特に染料の水に対する溶解度、ビルドアップ性や均染性等の染色性に優れている。又、本発明の方法によれば、諸堅牢度に優れた紺色の染色物や捺染物が再現性よく得られる。

【0129】

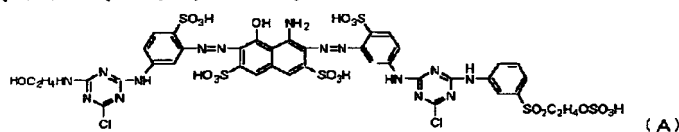
【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。例中、部および％は特記ない限り、各々重量部および重量％を表す。

【0130】実施例1

遊離酸の形が下記式(A)

【0131】

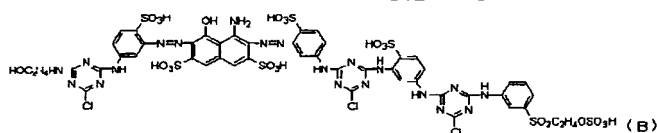
【化40】



【0132】で示される染料化合物100部と、遊離酸の形が下記式(B)

【0133】

【化41】



【0134】で示される染料化合物20部とをよく混合して反応染料混合物を得る。この混合物0.1、0.3

および0.6部を各々、水200部に溶解し、芒硝10部と木綿10部を加え、60℃に昇温し、炭酸ソーダ4

部を加えて、1時間染色後、水洗、ソーピング、水洗及び乾燥する。水洗時およびソーピング時において、染色排水の着色量はわずかであり、得られる染色物はいずれも均一で色の濃い紺色である。また、反応染料混合物0.6部を用いて得られる染色物は、0.3部を用いて得られる染色物に比べて十分に濃く、反応染料混合物0.3部を用いて得られる染色物は0.1部を用いて得られる染色物に比べて十分に濃いものであり、この反応染料混合物のビルドアップ性は良好である。さらに、染料混合物の水に対する溶解度も良好である。上記反応染料混合物の吸尽特性、固着率及び均染性は優れており、得られる染色物の耐光性、耐汗性、耐汗日光性、耐塩素性、耐加水分解性、耐アルカリ性、耐洗濯性及び耐過酸化洗濯性等の諸堅牢度はいずれも良好である。

#### 【0135】実施例2

芒硝の使用量を10部から4部に変える以外は、実施例1に準拠して染色を行う。得られる染色物は、各々、実色糊組成

反応染料混合物	5部
尿素	5部
アルギン酸ソーダ(5%)元糊	50部
熱湯	25部
重曹	2部
バランス(水)	13部
合 計	100部

【0139】この色糊をシルケット加工綿ブロード上に印捺し、中間乾燥後、100℃で5分間スチーミングを行い、湯洗い、ソーピング、湯洗い及び乾燥して仕上げる。得られる捺染物は均一で色の濃い紺色であり、良好なビルドアップ性を有し、諸堅牢度及び保存安定性も良好である。

#### 【0140】実施例6

実施例1記載の反応染料混合物の30部を熱水に溶解後、25℃に冷却する。この染料溶液に、32.5%苛性ソーダ水溶液15部及び50度ボーメの水ガラス150部を添加し、さらに25℃で水を加えて全量を1000部とした直後に、この液をバジング液として木綿織物をバジングする。バジングした木綿織物を巻き上げ、ポリエチレンフィルムで密閉し、25℃で20時間放置後、常法で洗浄し、乾燥して仕上げる。得られる染色物は均一で色の濃い紺色であり、良好なビルドアップ性を有し、諸堅牢度及び保存安定性も良好である。

#### 【0141】実施例7

実施例1記載の反応染料混合物の20部を熱水に溶解

実施例1で得られる染色物と同等の品質を有している。

#### 【0136】実施例3

染色温度を60℃から70℃に変える以外は、実施例1及び2に準拠して染色を行う。得られる染色物は、各々、実施例1及び2で得られる染色物と同等の品質を有している。

#### 【0137】実施例4

反応染料混合物0.1、0.3及び0.6部の各々に、スルホン化度110%、平均重合度1.8のメチルナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物のナトリウム塩0.06部を添加する以外は、実施例1～3に準拠して染色を行う。得られる染色物は、各々、実施例1～3で得られる染色物と同等の品質を有している。

#### 【0138】実施例5

実施例1記載の反応染料混合物を用いて、以下の組成をもつ色糊を作る。

5部
5部
50部
25部
2部
13部
100部

後、25℃に冷却する。この染料溶液に、アルギン酸ソーダ1部、メタニトロベンゼンスルホン酸ソーダ10部及び重炭酸ソーダ20部を添加し、さらに25℃で水を加えて全量を1000部とした直後に、この液をバジング液として木綿織物をバジングする。バジング後の木綿織物を120℃で2分間乾燥後、100℃で5分間スチーミングして、染料を固着させる。得られる染色物は均一で色の濃い紺色であり、良好なビルドアップ性を有し、諸堅牢度及び保存安定性も良好である。

#### 【0142】実施例8

実施例1～7記載の各反応染料混合物において、上式(A)及び(B)で示される染料化合物の各々を、下記の表1～9における第2欄A、B記載の化合物に変え、且つ、第3欄記載の組成比に変える以外は、実施例1～7に準拠して染色を行う。得られる染色物は、各々、実施例1～7で得られる染色物と同等の品質を有している。

#### 【0143】

【表1】

第 1 欄	第 2 欄		第 3 欄
1	A		100
	B		40
2	A		100
	B		10

【 0144 】

【 表 2 】

第 1 欄	第 2 欄		第 3 欄
3	A		100
	B		10
4	A		100
	B		20

【 0145 】

【 表 3 】

第 1 欄	第 2 欄		第 3 欄
5	A		100
	B		30
6	A		100
	B		15

【0146】

【表4】

第 1 欄	第 2 欄		第 3 欄
7	A		100
	B		5
8	A		100
	B		10

【0147】

【表5】

第 1 欄	第 2 欄		第 3 欄
9	A		100
	B		20
10	A		100
	B		20

【0148】

【表6】

第 1 欄	第 2 欄		第 3 欄
11	A		100
	B		15
12	A		100
	B		5

【0149】

【表7】

第 1 欄	第 2 欄		第 3 欄
1 3	A		100
	B		30
1 4	A		100
	B		10

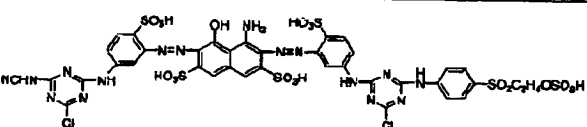
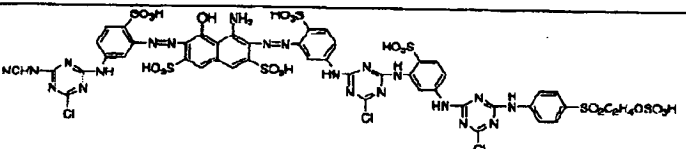
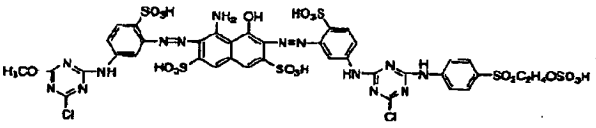
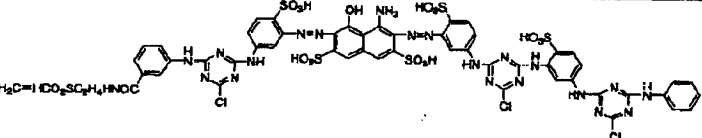
【0150】

【表8】

第 1 欄	第 2 欄		第 3 欄
1 5	A		100
	B		20
1 6	A		100
	B		5

【0151】

【表9】

第 1 欄	第 2 欄		第 3 欄
1 7	A		100
	B		5
1 8	A		100
	B		20

フロントページの続き

(72)発明者 戸石 好治

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住  
友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4H056 FA01 JA06 JB02 JB03 JE03  
JE04

4H057 AA02 BA07 BA24 DA01 EA01